

1. týždeň

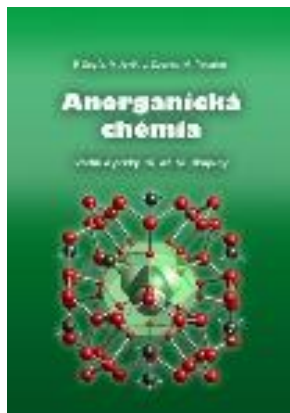
(Chemat II, 2024)

Prvky 17. skupiny – Halogény

Doc. Ing. Jozef Švorec, PhD

Obsah prednášky

Prvky 17. skupiny – halogény

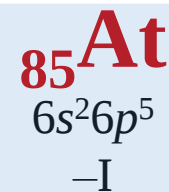
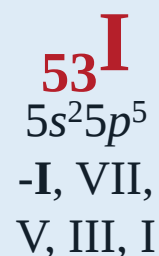
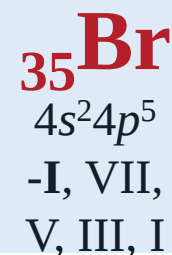
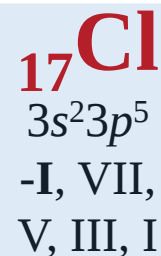
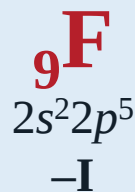


kapitola 4: str. 159

Kapitola 4

Prvky 17. skupiny - Halogény

1																	18
H	2											13	14	15	16	17	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
Lantanoidy		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Aktinoidy		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		



➤ prvky 17. skupiny = Halogény z gréčtiny „soľotvorný“

1. Vlastnosti atómov halogénov. Spôsob väzby.

- a. Uved'te vlastnosti, ktoré sú charakteristické pre nekovy.
- b. Vysvetlite skupinové trendy v atómových vlastnostiach halogénov (ionizačná energia, elektrónová afinita, elektronegativita a kovalentný polomer).
- c. Uved'te najväčšie a najmenšie oxidačné čísla (N_o) atómov halogénov v zlúčeninách. Na príkladoch zlúčenín ukážte aj hodnoty oxidačných čísel, ktoré sa nachádzajú medzi najväčšou a najmenšou hodnotou.
- d. Uved'te najväčší počet dvojelektrónových σ väzieb atómov halogénov v zlúčeninách (väzbový poriadok). Odôvodnite a ukážte na príkladoch zlúčenín.

PRVKY 17. SKUPINY (HALOGENY)

Atómové vlastnosti halogénov

- všetky prvky 17. skupiny sú nekovy
- všeobecná konfigurácia skupiny: ns^2np^5
- reaktivita: $\mathbf{F > Cl > Br > I > At}$

	F	Cl	Br	I
elektrónová afinita, A_1 / kJ mol ⁻¹	-328	-349	-325	-295
prvá ionizačná energia, I_1 / kJ mol ⁻¹	1681	1251	1139	1008
elektronegativita, χ^P	3,98	3,16	2,96	2,66
energia väzby, $E(X-X)$ / kJ mol ⁻¹	159	243	194	152
dĺžka väzby, $l(X-X)$ / pm	141	199	228	267
kovalentný polomer, r pm	57	102	120	139



$$r(\text{F}) = 57 \text{ pm}$$
$$r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$$



$$r(\text{Cl}) = 102 \text{ pm}$$
$$r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$$



$$r(\text{Br}) = 120 \text{ pm}$$
$$r(\text{Br}^-) = 196 \text{ pm}$$



$$r(\text{I}) = 139 \text{ pm}$$
$$r(\text{I}^-) = 220 \text{ pm}$$

Atómové vlastnosti halogénov

➤ Ionizačná energia I_1 : $F > Cl > Br > I > At$

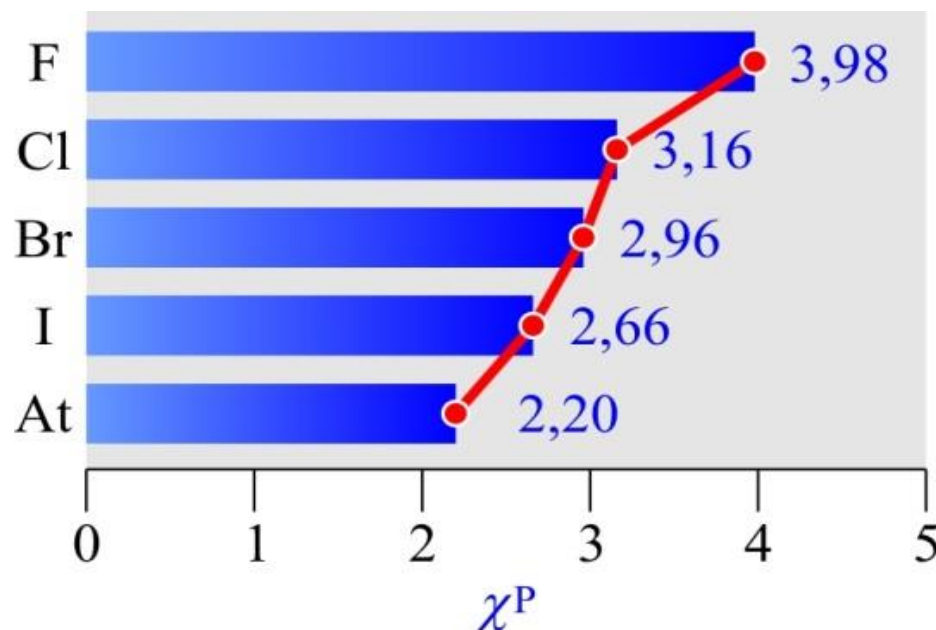
Br ($I_1 = 1139 \text{ kJ mol}^{-1}$) Ca ($I_2 = 1145 \text{ kJ mol}^{-1}$)
 I ($I_1 = 1008 \text{ kJ mol}^{-1}$) Sr ($I_2 = 1064 \text{ kJ mol}^{-1}$).

➔ **potenciálna tvorba katiónov** (podobnosť s kovmi)



➤ Elektronegativita χ :

Fluór = šampión medzi reaktívnymi prvkami



➤ Oxidačné čísla: **F: -I**
Cl, Br a I: -I do VII

➤ Všetky izotopy At sú radioaktívne s krátkym polčasom rozpadu (najstabilnejší izotop má polčas rozpadu 8,3 h)

Atómové vlastnosti fluóru

- **Atypické vlastnosti fluóru :** A_1 a $E(\text{F-F})$
- **Vysvetlenie:** kombinácia efektívneho náboja jadra a veľkosti atómu

	F	Cl	Br	I
elektrónová afinita, A_1 / kJ mol^{-1}	→ -328	-349	-325	-295
prvá ionizačná energia, I_1 / kJ mol^{-1}	1681	1251	1139	1008
elektronegativita, χ^{P}	3,98	3,16	2,96	2,66
energia väzby, $E(\text{X-X})$ / kJ mol^{-1}	→ 159	243	194	152
dĺžka väzby, $l(\text{X-X})$ / pm	141	199	228	267
kovalentný polomer, r pm	57	102	120	139

	$\frac{E(\text{F-F})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{l(\text{F-F})}{\text{pm}}$	χ^{P}	$\frac{I_1(\text{F})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{A_1(\text{F})}{\text{kJ mol}^{-1}}$
extrapolované	289	165	3,41	1373	-376
tabuľkové	159	141	3,98	1681	-328

Atómové vlastnosti halogénov

- vlastnosti v rade Cl–Br–I sa menia očakávane a plynule
- najväčší atómový polomer jódu = rozdielne zloženie analogických zlúčenín napr.. **HClO₄**, **HBrO₄**, **HIO₄**, **H₃IO₅** a **H₅IO₆**
- Iná vlastnosť, ktorá je spôsobená veľkosťou atómu jódu, je ľahkosť, s akou **HI** a **I⁻** podliehajú oxidácii.

	F	Cl	Br	I
elektrónová afinita, A_1 / kJ mol ⁻¹	-328	-349	-325	-295
prvá ionizačná energia, I_1 / kJ mol ⁻¹	1681	1251	1139	1008
elektronegativita, χ^P	3,98	3,16	2,96	2,66
energia väzby, $E(X-X)$ / kJ mol ⁻¹	159	243	194	152
dĺžka väzby, $l(X-X)$ / pm	141	199	228	267
kovalentný polomer, r pm	57	102	120	 139

Spôsob väzby halogénov

➤ Iónový

- tvorba aniónov X^- s najmenej elektronegatívnymi prvkami napr. **NaF**, **CaCl₂**
- najväčšiu schopnosť tvoriť X^- má atóm fluóru

➤ Kovalentný

- využívajú najmä orbitály *ns* a *np* a neobsadené orbitály *nd* v prípade ťažších prvkov (Cl, Br a I) = hypervalentnosť
- kovalentné väzby halogénov majú polárny charakter najmä u fluóru
- kovalentné väzby XF s menej elektronegatívnymi prvkami = inertné napr. **SF₆**
- väzby XF s výrazne elektronegatívnymi prvkami = menší podiel iónovosti sú relatívne slabé a teda náchylné na rozpad napr. **OF₂**

Kovalentné väzby halogénov

- Väzby s násobným charakterom (najmä s O) : **klesá v rade $\text{Cl} > \text{Br} \gg \text{I}$**

	Cl–O	Br–O	I–O
Energia väzby $E(\text{X–O}) / \text{kJ mol}^{-1}$	203	234	234
Iónovosť väzby / %	3	6	15

- V prípade F majú násobné väzby donorovo-akceptorovú povahu napr. BF_3

➤ **Väzbovosť:**

F : jednoväzbový (napr. OF_2),

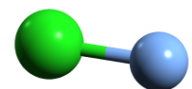
doväzbový (H_2F^+ či ako mostík v μ -fluorido komplexoch)

Cl a Br: jedno- až šesťväzbové (napr. ClO_3^- , BrO_4^- , ClF_6^+ a BrF_6^-)

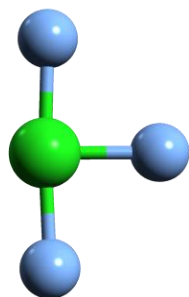
I : jedno- až sedemväzbový (IF_7)

Tvar interhalogenidových molekúl

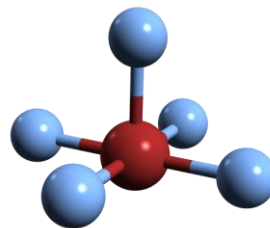
- Tvary molekúl vzájomných zlúčenín halogénov XY_n (pre $n = 1, 3, 5$ a 7) sú vo výbornom súhlase s teóriou VSEPR



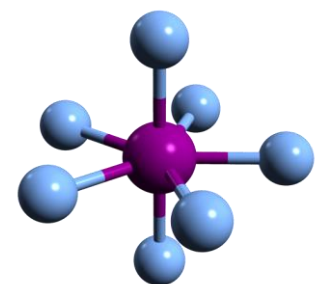
XY
lineárny



XY_3
tvar T



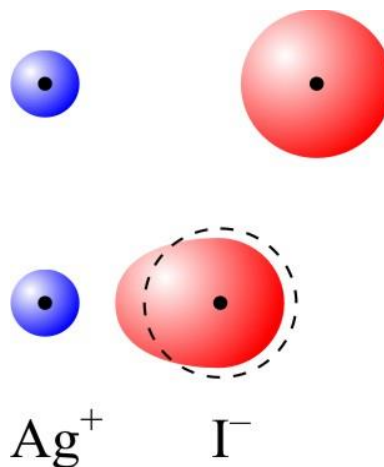
XY_5
štvorcovo
pyramidálny



XY_7
pentagonálne
bipyramidálny

Spôsob väzby halogénov

- F^- je ťažko polarizovateľný (deformovateľný),
- I^- sa ľahko polarizuje účinkom katiónu
- zlúčeniny s I^- majú viac kovalentný charakter v porovnaní s F^-



Izotopové zastúpenie

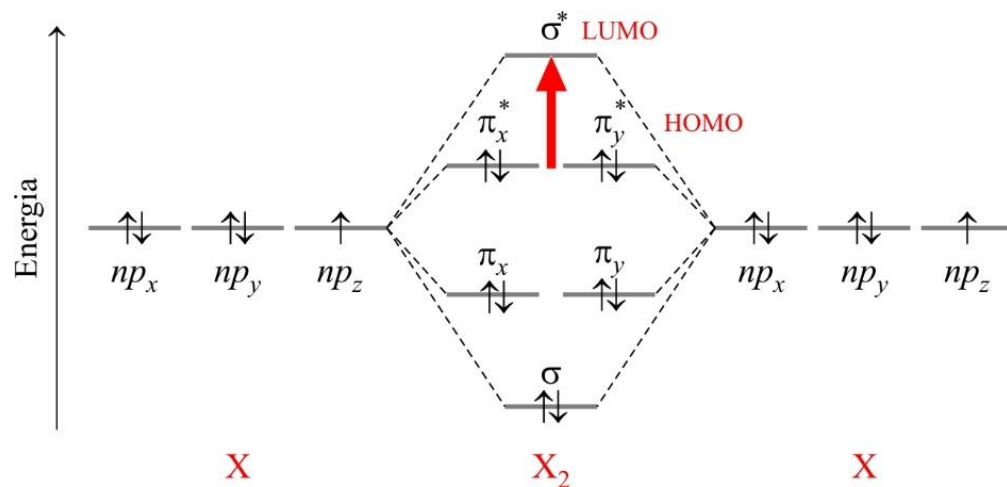
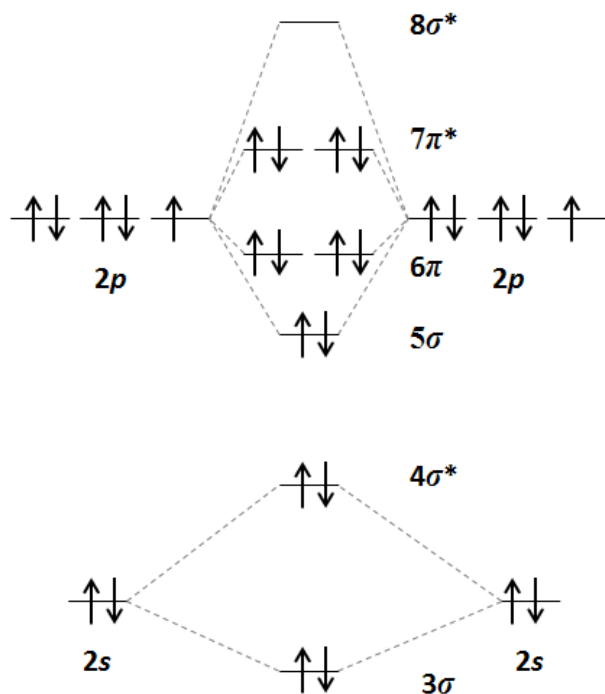
- **F** a **I** : jeden prírodný izotop ^{19}F a ^{127}I
- **Cl** a **Br**: dva prírodné izotopy (76 % ^{35}Cl a 24 % ^{37}Cl resp. 51 % ^{79}Br a 49 % ^{81}Br)
- **At**: výskyt v malých množstvách v uránových rudách (najstabilnejším izotopom je ^{210}At s polčasom rozpadu 8,3 hodiny)

2. Vlastnosti halogénov ako jednoduchých látok, výskyt výroba a použitie halogénov. Výnimočné postavenie fluóru.

- a) Pomocou metódy molekulových orbitálov opíšte väzby v molekulách X_2 ($X = F, Cl, Br, I$).
- b) Opíšte fyzikálne vlastnosti (skupenstvo, farbu, rozpustnosť vo vode) halogénov X_2 . Uved'te poradie vzrastu teploty topenia (varu) ako aj štandardných oxidačno-redukčných potenciálov $E^\circ(X_2/X^-)$ halogénov. Posúďte oxidačnú schopnosť halogénov X_2 ako aj redukčnú schopnosť aniónov X^- .
- c) Sumarizujte jedinečné črty chémie fluóru.
- d) Navrhnite vysvetlenie, prečo je difluór tak reaktívny k iným nekovom.

Vlastnosti halogénov ako jednoduchých látok

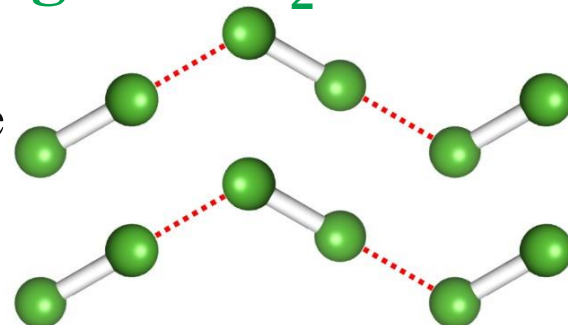
- Halogény vytvárajú vo všetkých skupenstvách molekuly X_2 viazané jednoduchou väzbou.
- MO konfigurácia: $X_2: (3\sigma)^2 (4\sigma^*)^2 (5\sigma)^2 (6\pi)^4 (7\pi^*)^4$; $N(X_2) = (8-6)/2 = 1$



- Rozdielne sfarbenie molekúl **F_2 – Cl_2 – Br_2 – I_2** :
 F_2 – bledožltý plyn; Cl_2 – žltozelený plyn,
 Br_2 – červenohnedá kvapalina, I_2 – fialovosivá tuhá látka (fialové pary)

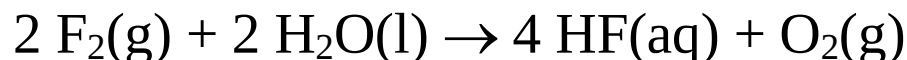
Fyzikálne (látkové) vlastnosti halogénov X₂

- V kvapalnom a tuhom stave sú molekuly viazané disperznými silami.



Prvok	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
skupenstvo	plynné	plynné	kvapalné	tuhé
farba	bezfarebný	žltozelený	červenohnedý	sivočierny
teplota topenia t_t / °C	-220	-102	-7	114*
teplota varu t_v / °C	-188	-34	59	184
$E^\circ(X_2/X^-)$ / V	2,87	1,36	1,08	0,54
Rozpustnosť g X ₂ v 100 g H ₂ O pri 20 °C	ochotne reaguje	slabo reaguje	3,6	0,018

- Halogény sú málo rozpustné vo vode, avšak dobre v nepolárnych rozpúšťadlách



Oxidačná schopnosť X_2 a redukčná schopnosť X^-

Oxidačná schopnosť halogénov:



Redukčná schopnosť aniónov X^- :



1							18
H	2						He
Li	Be	13	14	15	16	17	Ne
Na	Mg	B	C	N	O	F	Ar
K	Ca	Al	Si	P	S	Cl	Kr
Rb	Sr	Ga	Ge	As	Se	Br	Xe
Cs	Ba	In	Sn	Sb	Te	I	Rn
		Tl	Pb	Bi	Po	At	

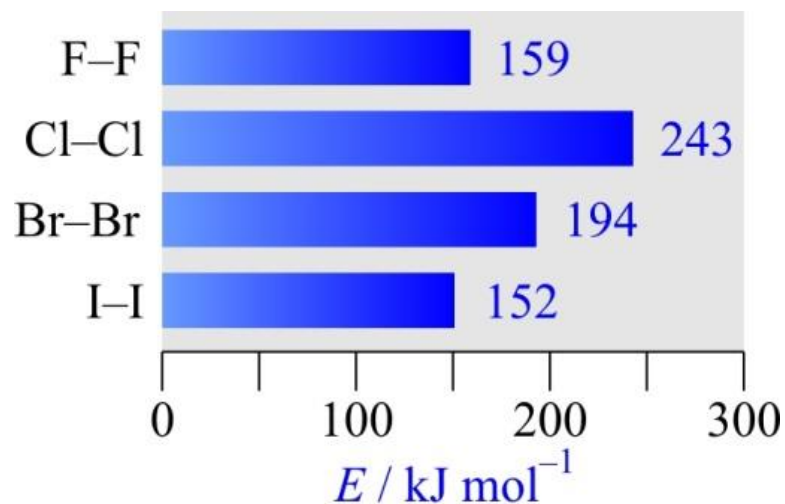
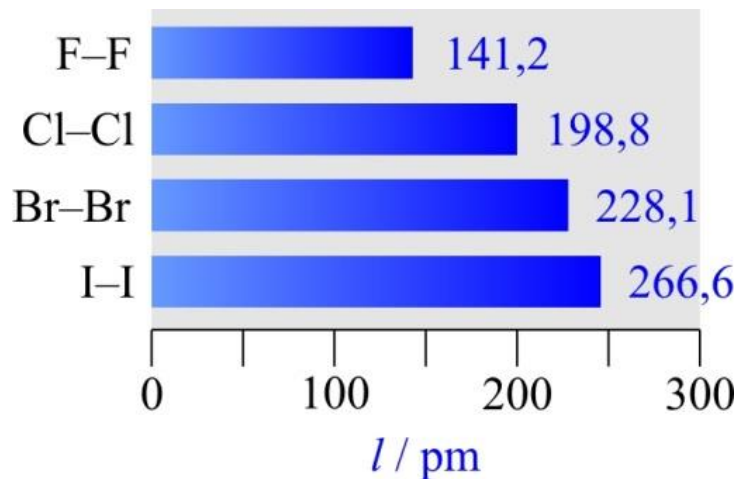
nárast oxidačných vlastností X_2

nárast redukčných vlastností X^-

- Halogény priamo reagujú prakticky so všetkými prvkami aj navzájom medzi sebou
- Ich ochota k zlučovaniu klesá v rade $F \gg Cl > Br > I$
- Halogény (okrem fluóru) nereagujú priamo s kyslíkom a dusíkom.
- Ochotne reagujú s elektropozitívnymi kovmi, schopnými poskytnúť na väzbu elektróny

Výnimočné postavenie fluóru

- Fluór sa odlišuje od ostatných členov skupiny.
- nízka hodnota $E(\text{F}_2)$, 159 kJ mol^{-1} čiastočne vysvetľuje veľkú reaktivitu F_2 .



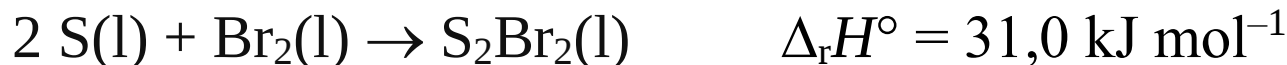
- Malý rozmer sa významne prejavuje vo väčšom odpudzovaní neväzbovými elektrónovými párami v molekule F_2 , ktorá má najkratšiu dĺžku jednoduchej väzby (141,2 pm) medzi prvkami 2. periódy.

Väzbové vlastnosti fluóru

- Slabá väzba F–F umožňuje fluóru priamo sa zlučovať s takmer všetkými prvkami
- Fluór tvorí energeticky silné väzby s inými prvkami.

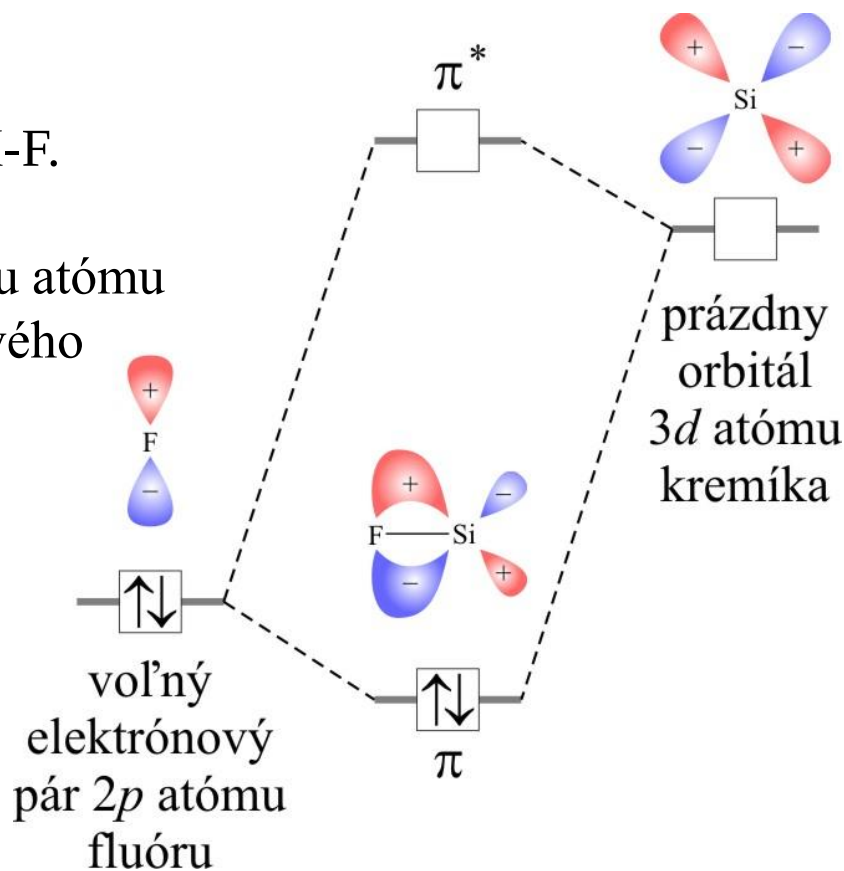
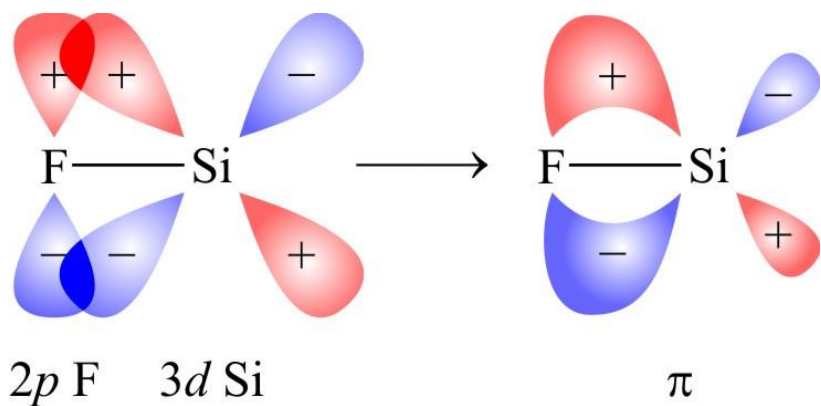
Halogén	BX ₃	AlX ₃	CX ₄	NX ₃
F	645	582	439	272
Cl	444	427	347	201
Br	368	360	276	243
I	272	285	238	–

- Zlučovanie fluóru je sprevádzané uvoľnením veľkého množstva energie, napr.



Vznik π väzby vo fluoride kremičitom

- Významný podiel π väzieb vo väzbách X-F.
- Delokalizácia voľného elektrónového páru atómu fluóru (zníženie repulzie) do π akceptorového orbitálu partnera



Napr. V **SiF₄** sa tým zvyšuje väzbový poriadok väzby Si-F.

	Si-F	Si-Cl	Si-Br	Si-I
pozorované $l(\text{Si-X})$ / pm	156	204	216	240
vypočítané $l(\text{Si-X})^*$ / pm	168	213	231	250
skrátene väzby / %	8	4	7	4

3. Výskyt, príprava a použitie halogénov. Reakcie halogénov

- a. Uved'te zdroje halogénov v Zemskej kôre. Na základe štandardných oxidačno-redukčných potenciálov $E^\circ(\text{X}_2/\text{X}^-)$ posúďte možnosti prípravy halogénov X_2 .
- b. Uved'te, v akom prostredí možno fluór pripraviť, z akého materiálu je zložená katóda a anóda a napíšte príslušné elektródové reakcie.
- c. Uved'te priemyselné a laboratórne postupy prípravy chlóru.
- d. Uved'te priemyselné a laboratórne postupy prípravy brómu a jódu.
- e. Uved'te príklady reakcie halogénov s kovmi.
- f. Uved'te príklady reakcie halogénov s nekovmi.

Výskyt, príprava a použitie halogénov

- Kvôli reaktivite sa v nezlúčenej forme X_2 v prírode nenachádzajú.
- Zdrojom F sú minerály napr. v kazivci (CaF_2), kryolite (Na_3AlF_6) a vo fluoroapatite ($Ca_5F(PO_4)_3$).
- Najrozšírenejším zdrojom Cl, Br a I sú soli halogenidov rozpustených v morskej vode.
- Halogény sa získavajú oxidáciou X^- :



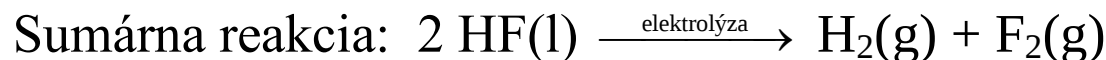
Výroba F₂

- F₂ sa pripravuje **elektrolyticky**. Elektrolýzu nemôžeme uskutočniť vo vodnom roztoku fluoridov, pretože fluór s vodou reaguje.
- F₂ za získava **elektrolýzou KF v kvapalnom HF** (mól. pomer KF:HF = 1:2) pri 90 °C.

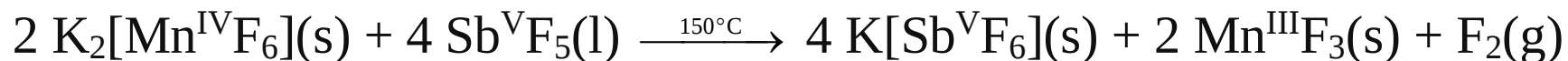
Anóda – grafitová tyč (oxidácia):



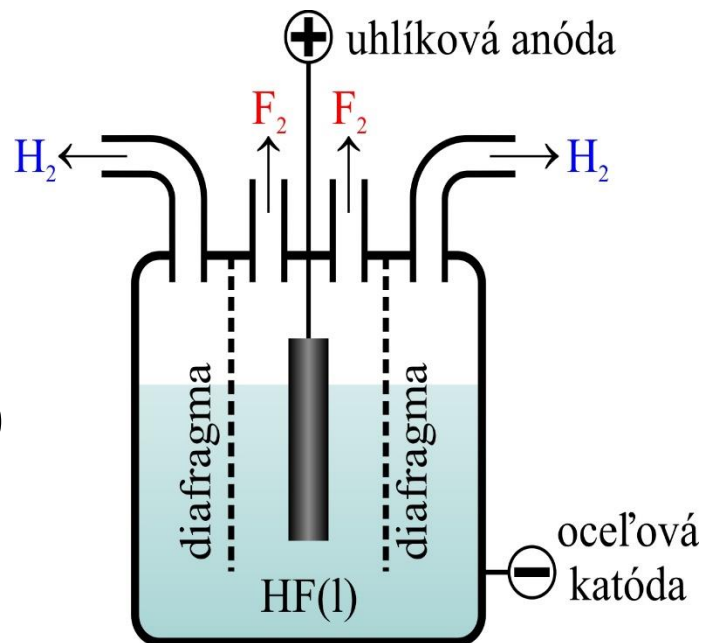
Katóda – ocel'ová nádoba (redukcia):



➤ Chemická príprava F₂:

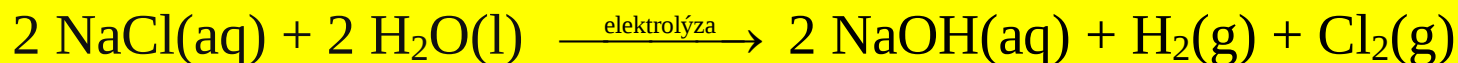


- F₂ sa využíva ako oxidovadlo a fluoračné činidlo (príprava SF₆, UF₆, teflón, NaF – fluoridizácia vody).



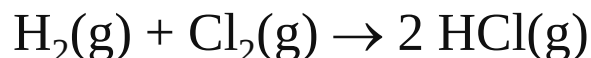
Výroba Cl₂

- elektrolýzou taveniny **NaCl (l)** alebo elektrolýzou koncentrovaného vodného roztoku **NaCl** (soľanka).
- Dva typy elektrolýzéroov – s diafragmou alebo s Hg katódou; sumárna reakcia:



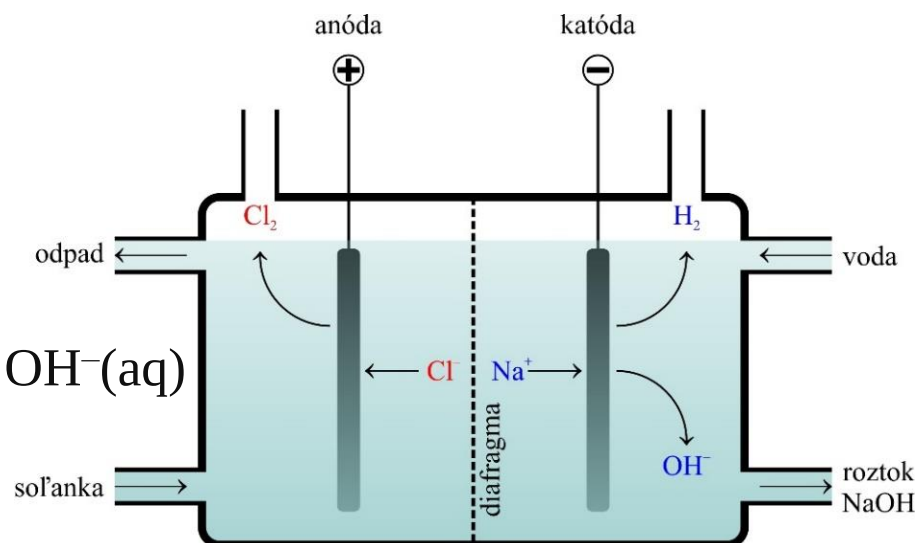
- Diafragmový elektrolýzer:

- Azbestová diafragma bráni neželaným reakciám:



Anóda (grafit): $2 \text{Cl}^-\text{(aq)} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2\text{(g)}$

Katóda (Fe): $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-\text{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{(g)} + 2 \text{OH}^-\text{(aq)}$



- Počas elektrolýzy sa na anódový priestor pôsobí zvýšeným tlakom na zabránenie migrácii OH⁻. Nevýhodou je zisk NaOH znečisteného nezreagovaným NaCl.

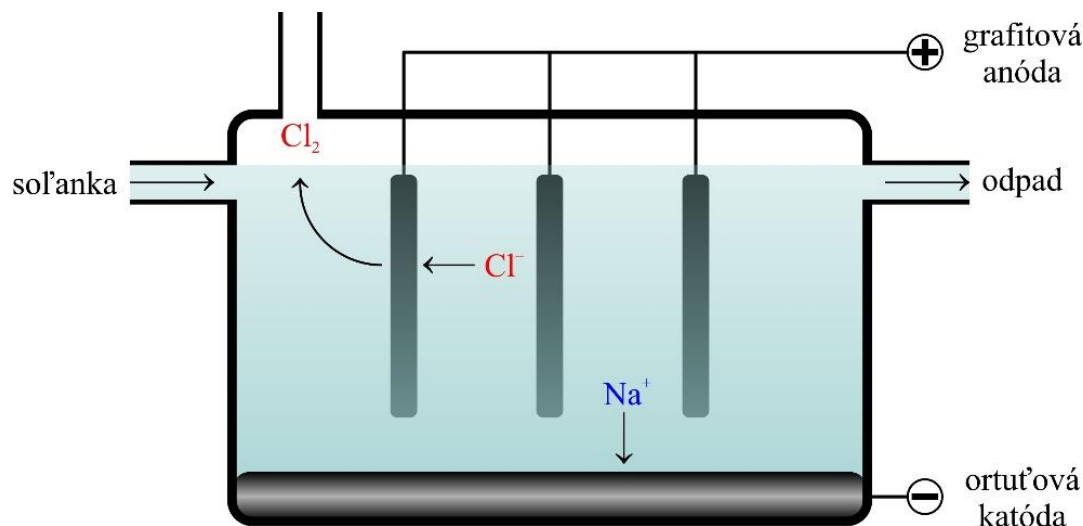
Výroba Cl₂

- V elektrolyzéři s Hg katódou je Hg(l) umiestnená v bazéne na dne elektrolyzéra.

Anóda (oxidácia): $2 \text{Cl}^-(\text{aq}) - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$

Katóda (redukcia): $2 \text{Na}^+(\text{aq}) + 2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na/Hg}(\text{l})$ (sodný amalgám)

Celková reakcia: $2 \text{NaCl}(\text{aq}) + 2 \text{Hg}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Na/Hg}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$



- Sodný amalgám reaguje mimo elektrolyzéra s vodou:

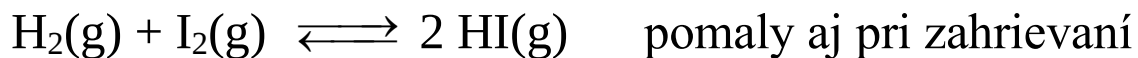
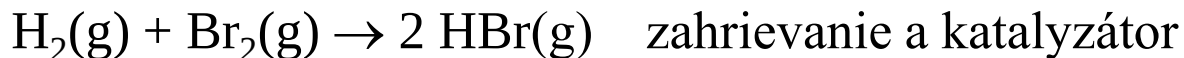


- Cl₂ sa využíva ako oxidovadlo a chloračné činidlo (plasty, PVC), v extrakčnej metalurgii, dezinfekcia vody, pri príprave dezinfekčných prostriedkov (NaClO, Ca(ClO)₂).
- Nevýhoda: znečistenie životného prostredia ortuťou

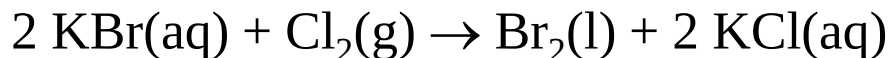
Reakcie halogénov s nekovmi

Všeobecná reakcia	Poznámka
$X_2 + H_2 \rightarrow 2 HX$	X = F, Cl, Br a I
$3 X_2 + 2 P \rightarrow 2 PX_3$	X = F, Cl, Br a I; rovnako aj s As, Sb a Bi
$5 X_2 + 2 P \rightarrow 2 PX_5$	X = F, Cl a Br ; s Sb (X = F a Cl), s As (X = F) a s Bi (X = F)
$X_2 + H_2S \rightarrow S + 2 HX$	X = F, Cl, Br a I
$X_2 + 2 Y^- \rightarrow 2 X^- + Y_2$	ak $X_2 = F_2$ tak Y = Cl, Br a I; ak $X_2 = Cl_2$ tak Y = Br a I; Ak $X_2 = Br_2$ tak Y = I
$X_2 + n Y_2 \rightarrow 2 XY_n$	Vznik vzájomných zlúčenín halogénov ($n = 1, 3, 5, 7$), atóm X je väčší ako atóm Y

➤ Pokles reaktivity – reakcie s H_2 :



➤ Výroba **Br₂** a **I₂** z vodných roztokov ich halogenidov:

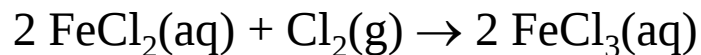
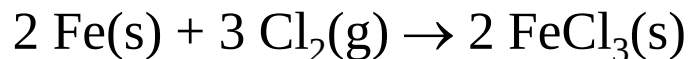


➤ Následné reakcie – vznik vzájomných zlúčenín halogénov.

Reakcie halogénov s kovmi

- Halogény ochotne reagujú s kovmi: $n X_2 + 2 M \rightarrow 2 MX_n$
- Najreaktívnejší je F_2 - oxiduje iné atómy do ich maximálnych oxidačných stavov
- Jód je len slabé oxidačné činidlo

- F_2 oxiduje všetky kovy, vrátane ušľachtilých, napr. Au a Ag.
- Cl_2 oxiduje neušľachtilé kovy, ako sú napr. Ca alebo Fe:



So železom	S meďou
$2 Fe(s) + 3 F_2(g) \rightarrow 2 FeF_3(s)$	
$2 Fe(s) + 3 Cl_2(g) \rightarrow 2 FeCl_3(s)$	$Cu(s) + X_2(g, l) \rightarrow 2 CuX_2 \text{ (X = F, Cl, Br)}$
$Fe(s) + I_2(g) \rightarrow FeI_2(s)$	$2 Cu(s) + I_2(solv) \rightarrow 2 CuI(solv)$
$2 Fe^{3+}(aq) + 2 I^{-}(aq) \rightarrow 2 Fe^{2+}(aq) + I_2(s)$	$2 Cu^{2+}(aq) + 4 I^{-}(aq) \rightarrow 2 CuI(s) + I_2(s)$

4. Halogenidy. Klasifikácia halogenidov.

- a. Podľa štruktúrnych a väzbových aspektov klasifikujte halogenidy.
- b. Porovnajte vlastností molekulových fluoridov a chloridov síry, dusíka a bóru.
- c. Uved'te príklady hydrolýzy molekulových halogenidov bóru, kremíka a fosforu.
- d. Opíšte vlastnosti iónových halogenidov. Ako sa mení kovalentný charakter iónovej väzby so zmenou halogenidu (napr. v NaX), ako aj so zväčšujúcim sa nábojovým číslom katiónu (napr. v KCl , CaCl_2 a ScCl_3).
- e. Ako sa mení mriežková energia a rozpustnosť so zmenou halogenidu (napr. v NaX). Porovnajte rozpustnosť CaF_2 a CaCl_2 .
- f. Opíšte typ štruktúr polymérnych halogenidov. Uved'te príklady.

Klasifikácia halogenidov

- a) molekulové halogenidy
- b) iónové (sol'otvorné) halogenidy
- c) halogenidy s periodickou atómovou štruktúrou:
 - ✓ trojrozmerná (skeletová),
 - ✓ dvojrozmerná (vrstevnatá)
 - ✓ jednorozmerná (reťazcová)

Molekulové (kovalentné) halogenidy

- Tvoria individuálne molekuly konečnej veľkosti.
- **halogenidy nekovov, polokovov alebo kovov vo vysokom oxidačnom stave**
 - ✓ napr. BCl_3 , PBr_3 , SiCl_4 , SbCl_3 , TiCl_4 ; vo vode hydrolyzujú
 - ✓ SF_6 , CCl_4 ; odolné voči hydrolýze
 - ✓ väčšinou plynné alebo ľahko prchavé halogenidy, prípadne tuhé látky.

Porovnanie vlastností molekulových fluoridov a chloridov

- Fluoridy nekovov stabilizujú vyšší oxidačný stav. Napr. SF_6 a SCl_2 .
- Fluoridy sú termodynamicky viac stabilné a chemicky viac nereaktívne v porovnaní s chloridmi.
- Fluoridy majú nižšie teplotu topenia a varu v porovnaní s chloridmi.
- ✓ Napr. NF_3 je nereaktívny plyn, NCl_3 je hustá, prchavá, vysoko explozívna kvapalina.

Väzba fluóru	Väzbová energia $E / (\text{kJ mol}^{-1})$	Väzba chlóru	Väzbová energia $E / (\text{kJ mol}^{-1})$
F–F	159	Cl–Cl	243
C–F	453	C–Cl	339
H–F	565	H–Cl	427

Molekulové (kovalentné) halogenidy

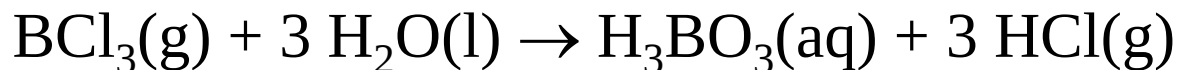
- vzťah medzi teplotou varu a celkového počtu elektrónov v molekule.

Zlúčenina	Teplota varu t_v / °C	Počet elektrónov
BF ₃	−100	32
BCl ₃	+13	56
BBr ₃	+91	110
BI ₃	+210	164

- Molekulové halogenidy pripravujeme reakciou prvku a halogénu :



- Väčšina molekulových halogenidov intenzívne reaguje s vodou, napr.

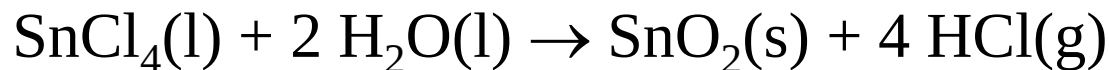


- Niektoré molekulové halogenidy sú kineticky inertné, ako napr. fluoridy CF₄ a SF₆.

Molekulové (kovalentné) halogenidy

- Patria sem aj kovové halogenidy s kovalentnými väzbami, ak je kov vo vysokom oxidačnom stave.

Napr. **SnCl₄** :



- Ak nekovový prvok jestvuje vo viacerých oxid. stavoch, potom najvyšší oxidačný stav je obvyčajne stabilizovaný fluórom a najnižší jódом.



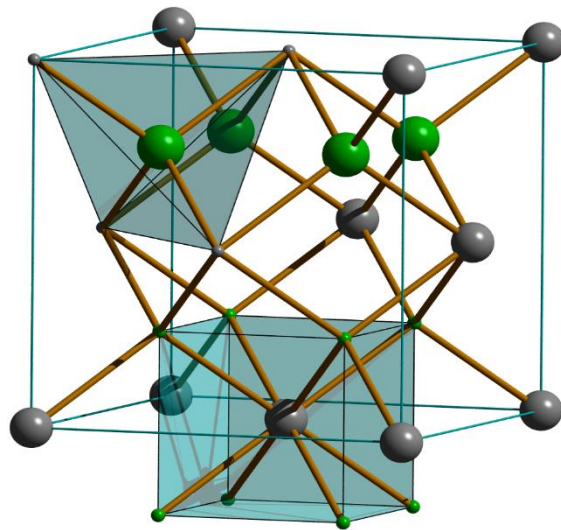
- Avšak napr. **neexistencia PI₅** je pravdepodobnejšie spôsobená sterickými dôvodmi, než samovoľnou redukciou atómu fosforu z V na III.

Iónové (soľotvorné) halogenidy

- halogenidy kovov 1.- 3. skupiny a lantanoidov.

Napr. **CaF₂**.

- Iónové halogenidy majú vysoké teplotu topenia a varu a v roztavenom stave vedú elektrický prúd.



- **Kovalentný charakter väzby** rastie s rastom deformovateľnosti X⁻:
 $\text{NaF} < \text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{NaI}$
- **Kovalentný charakter väzby** rastie s rastom náboja katiónu (poklesom jeho iónového polomeru): $\text{KCl} < \text{CaCl}_2 < \text{ScCl}_3$.
- disociácia na ióny v polárnych rozpúšťadlách:
 $\text{K}^+\text{Cl}^-(\text{s}) \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

Iónové fluoridy

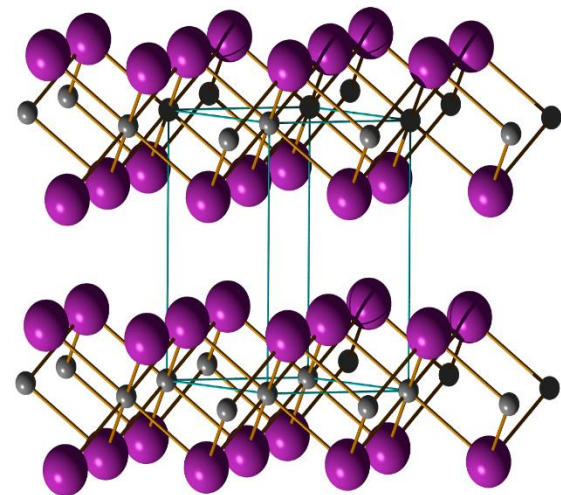
- Ich tvorba súvisí v porovnaní s ostatnými halogénmi :
- ✓ s disociačnou energiou väzby F–F.
- ✓ s väčšou mriežkovou energiou (veľká nábojová hustota F^-)

Halogenid	Mriežková energia $U_m / \text{kJ mol}^{-1}$	Rozpustnosť g NaX / 100 g H_2O
NaF	910	4
NaCl	769	36
NaBr	732	95
NaI	682	184

- fluoridy kovov sú často málo rozpustné vo vode (často kryštalizuje ako hydráty)
- Napr. **CaF_2** je málo rozpustný a **CaCl_2** je dobre rozpustný.
 $U_m(\text{CaF}_2) = 2640 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $U_m(\text{CaCl}_2) 2268 \text{ kJ mol}^{-1}$
- ✓ neplatí to všeobecne:
napr. AgF ($U_m = 953 \text{ kJ mol}^{-1}$) je rozpustný;
 AgCl ($U_m = 910 \text{ kJ mol}^{-1}$) je málo rozpustný
- Málo rozpustné halogenidy sú napr. CuX , AgX , TlX , Hg_2X_2 a PbX_2

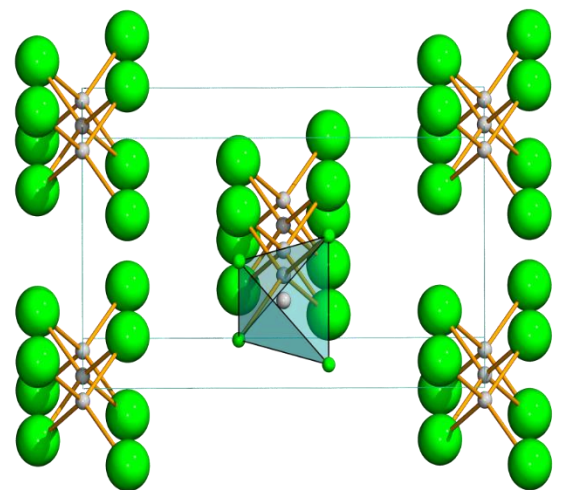
Polymérne kovalentné halogenidy

- Sú viazané kovalentnými väzbami do nekonečných reťazcov, vrstiev alebo priestorových útvarov.
- Sú to halogenidy typu BeX_2 , halogenidy prechodných kovov v nízkych oxid. číslach (II a III) ako aj halogenidy kovových p prvkov.
- Vrstevnaté halogenidy vytvárajú 2D siete, medzi ktorými sa uplatňujú slabé medzimolekulové interakcie.



- V porovnaní s iónovými halogenidmi:
 - ✓ majú menšiu tvrdosť v dôsledku vzájomného odpudzovania rovnako nabitých rovín susediacich vrstiev.
 - ✓ majú **nižšie teploty topenia a varu**.
 - ✓ V roztavenom stave len slabo vedú elektrický prúd.

- **Reťazcové halogenidy** sa vlastnosťami podobajú na vrstevnaté halogenidy.



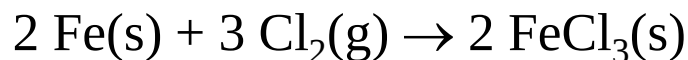
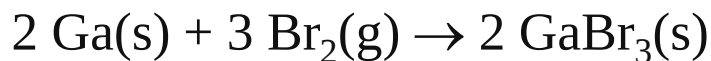
V plynnom stave majú (napr. BeCl_2 , Fe_2Cl_6 , ZnCl_2) molekulovú štruktúru.

5. Príprava halogenidov. Kvalitatívne určenie halogenidových aniónov. Kyanidový anión ako pseudohalogenidový anión.

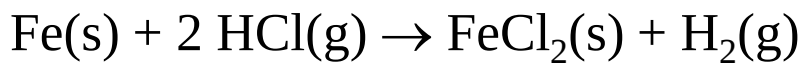
- a.** Uved'te príklady syntézy kovových halogenidov z prvkov ako aj reakciou kovu s halogenvodíkom (napr. reakcie Fe).
- b.** Uved'te príklady prípravy tuhých hydrátov $\text{MX}_n \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$:
 - rozpúšťaním neušľachtilých kovov v roztokoch HX,
 - reakciou oxidov, hydroxidov, resp. solí slabých kyselín s roztokom HX.
- c.** Uved'te príklady prípravy tuhých bezvodých halogenidov $\text{MX}_n(\text{s})$.
- d.** Opíšte bežný test na rozlíšenie chloridu, bromidu a jodidu pomocou AgNO_3 .
- e.** Uved'te aspoň tri príklady ako sa kyanidový anión podobá na halogenidové anióny.

Príprava halogenidov

➤ Syntéza z prvkov:



➤ Reakcia kovu s halogenovodíkom



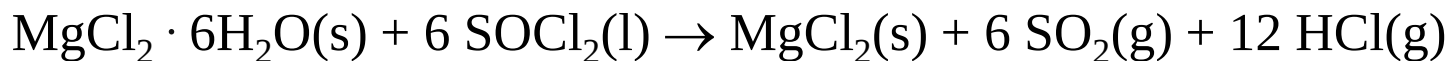
➤ Tuhé hydráty $\text{MX}_n \cdot x\text{H}_2\text{O(s)}$:



➤ Bezvodá soľ sa nemôže pripraviť zahrievaním hydrátu:



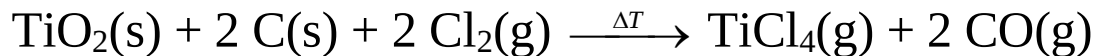
➤ Chemická dehydratácia za použitia SOCl_2 (v digestóriu) :



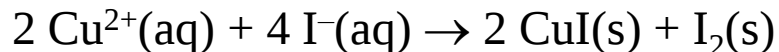
Všeobecný spôsob dehydratácie hydrátov chloridov kovov.

Príprava halogenidov, dôkaz halogenidov

- Ak sa vznikajúci halogenid hydrolyticky rozkladá, používajú sa iné postupy:



- Nie všetky jodidy kovov, môžeme pripraviť (I^- má redukčné vlastnosti)



- Bežný test na rozlíšenie chloridu, bromidu a jodidu je pridanie AgNO_3 k roztoku neznámeho halogenidu X^- za vzniku málo rozpustnej zrazeniny $\text{AgX}(\text{s})$



- Na potvrdenie identity konkrétneho halogenidu sa k zrazenine halogenidu striebra AgX pridáva zriedený roztok amoniaku (AgCl sa rozpúšťa už v zriedenom NH_3 , AgBr reaguje iba v koncentrovanom NH_3 , AgI s NH_3 nereaguje).



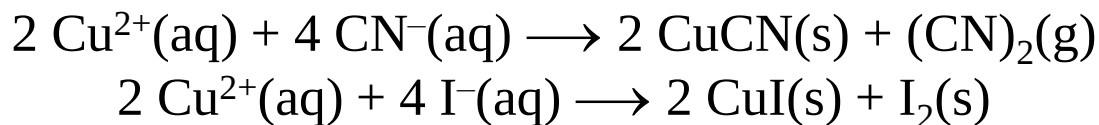
- AgCl je biela zrazenina, AgBr je smotanovo sfarbená zrazenina a AgI je žltá zrazenina. Ako väčšina zlúčenín striebra, aj tieto sú citlivé na svetlo a v priebehu niekoľkých hodín sa farby tuhých látok menia na odtiene šedej, čo zodpovedá vzniku kovového striebra.

Kyanidový anión ako pseudohalogenidový anión

- CN^- je príkladom pseudoprvkového iónu (pseudohalogenid) = správa sa podobne ako halogenidové anióny X^- , napr. existuje molekulový pseudohalogén – dikyán $(\text{CN})_2$.
- **Kyanidový anión sa podobá na halogenidové anióny napr. :**
- Soli CN^- s Ag(I), Pb(II) a Hg(I) sú nerozpustné, podobne ako Cl^- , Br^- či I^- .
$$\text{CN}^-(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCN}(\text{s}) \quad \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$$
- Podobne ako AgCl, aj AgCN reaguje s amoniakom za tvorby $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq})$:
$$\begin{aligned} \text{AgCN}(\text{s}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) &\rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq}) \\ \text{AgCl}(\text{s}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) &\rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \end{aligned}$$
- Kyanidový anión je konjugovanou zásadou k slabej kyseline HCN(aq) ako F^-
$$\begin{aligned} \text{HCN}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) &\rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq}) \\ \text{HF}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) &\rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq}) \end{aligned}$$
- Kyanidový anión tvorí veľký počet komplexných iónov s prechodnými kovmi, ako napr. $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, ktorý sa podobá na $[\text{CuCl}_4]^{3-}$.

Kyanidový anión ako pseudohalogenidový anión

- Kyanidový anión tvorí veľký počet komplexných iónov s prechodnými kovmi, ako napr. $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, ktorý sa podobá na $[\text{CuCl}_4]^{3-}$.
- Anión CN^- môžeme oxidovať na dikyán (kyanogén), podobne ako môžeme oxidovať halogenidy na halogény. V tom sa podobá na anión I^- , pretože oba môžu byť oxidované veľmi slabými oxidačnými činidlami, ako je med'natý kation:



- Dikyán reaguje so zásadami za vzniku kyanidu a kyanatanových aniónov:
$$(\text{CN})_2(\text{aq}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{CN}^{-}(\text{aq}) + \text{CNO}^{-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
$$\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}^{-}(\text{aq}) + \text{ClO}^{-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

6. Vzájomné zlúčeniny halogénov.

- a.** Typy vzájomných zlúčenín halogénov XF_n , XCl_n a XBr a ich iónov. Tvary vzájomných zlúčenín halogénov a ich iónov. Vznik iónov vysvetlite na príklade ICl_3 .
- b.** Príprava, reaktivita a použitie vzájomných zlúčenín halogénov. Posuďte termodynamické aspekty prípravy IF_7 .
- c.** Lewisove vlastnosti vzájomných zlúčenín halogénov (interhalogenidov). Napíšte reakcie $\text{BrF}_3(\text{l})$
- pri ktorých sa bude správať ako Lewisova kyselina a ako Lewisova zásada, s vodou,
 - vlastnej ionizácie (autoionizácie).

Vzájomné zlúčeniny halogénov

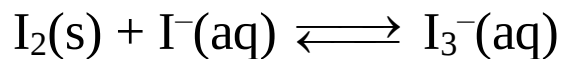
- Halogény tvoria medzi sebou navzájom zlúčeniny XY_n ,
- Ak je n nepárne číslo, ide o diamagnetické neutrálne molekuly = **interhalogenidy**.
- ak je n párne číslo, majú tieto častice povahu aniónov a kationov.

Zlúčenina	Stav	Zlúčenina	Stav	Zlúčenina	Stav
ClF	bezfarebný plyn	BrF	nestály plyn, rozkladá sa na Br_2 a BrF_3	IF	nestála hnedá tuhá látka, rozkladá sa na I_2 a IF_5
ClF_3	bezfarebný plyn	BrF_3	svetložltá kvapalina	IF_3	žltá tuhá látka *
ClF_5	bezfarebný plyn	BrF_5	svetložltá kvapalina	IF_5	bezfarebná kvapalina
				IF_7	bezfarebný plyn

Zlúčenina	Stav	Zlúčenina	Stav	Zlúčenina	Stav
BrCl	nestály červenohnedý plyn, rozkladá sa na Br_2 a Cl_2	ICl	červená tuhá látka	IBr	červená tuhá látka
		I_2Cl_6	žltá tuhá látka		

Vzájomné zlúčeniny halogénov

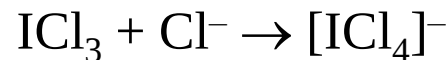
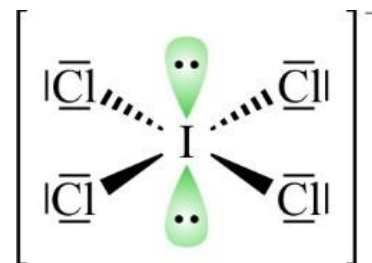
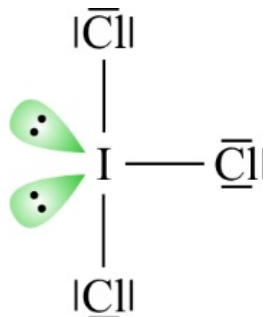
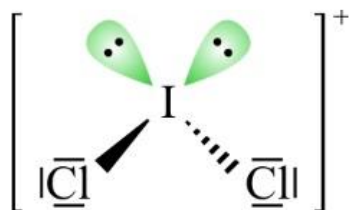
- Od vzájomných zlúčení halogénov sa odvodzujú polyhalogenidové anióny, napr.



- Je aj mnoho ďalších menej stabilných iónov, ako napr. I_5^- , I_7^- a I_9^-

	Oxidačný stav stredového atómu			
	I	III	V	VII
Anióny	$[\text{BrCl}_2]^-$	$[\text{ClF}_4]^-$	$[\text{BrF}_6]^-$	$[\text{IF}_8]^-$
	$[\text{ICl}_2]^-$	$[\text{BrF}_4]^-$	$[\text{IF}_6]^-$	
	$[\text{IBr}_2]^-$	$[\text{ICl}_4]^-$		
Katióny		ClF_2^+	ClF_4^+	ClF_6^+
		ICl_2^+	BrF_4^+	BrF_6^+
			IF_4^+	IF_6^+

- príklady iónov ICl_2^+ a $[\text{ICl}_4]^-$ odvodených od ICl_3



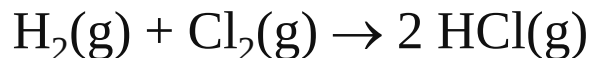
7. Halogenovodíky a ich kyseliny, príprava a vlastnosti halogenovodíkov. Kyselina chlorovodíková.

- a.** Uved'te reakcie prípravy halogenovodíkov HX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ a I) z halogenidov.
- b.** Vysvetlite poradie vzrastu teploty varu halogenovodíkov HX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ a I).
- c.** Vysvetlite silu (kyslosť) vodných roztokov halogenovodíkových kyselín HX(aq). Ako sa táto sila mení v prípade koncentrovaného roztoku kyseliny fluorovodíkovej.
- d.** Prečo sa v laboratóriu na vytvorenie kyslého prostredia uprednostňuje použitie kyseliny chlorovodíkovej pred kyselinou dusičnou?

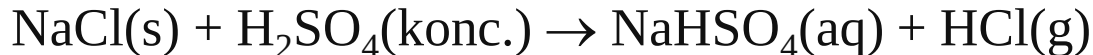
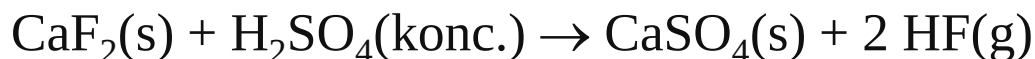
Príprava a vlastnosti halogenovodíkov

➤ Halogenovodíky sa pripravujú:

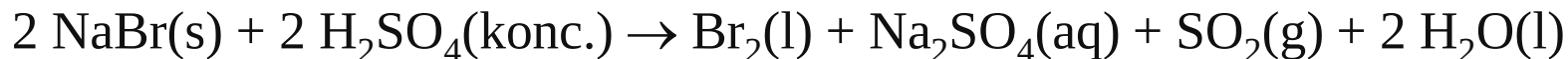
➤ syntézou z prvkov:



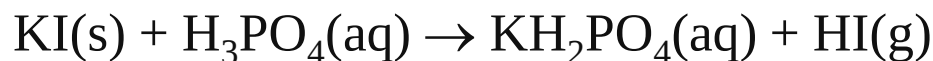
➤ reakciou halogenidu so silnou neprchavou kyselinou (najčastejšie H_2SO_4):



➤ Takto sa nedá pripraviť HBr a HI (dochádza k ich oxidácii):

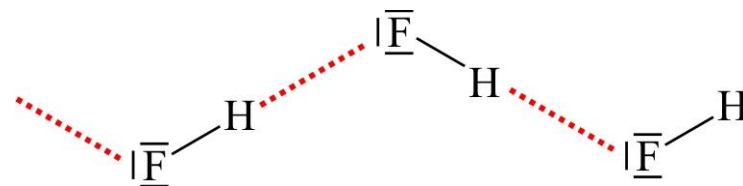
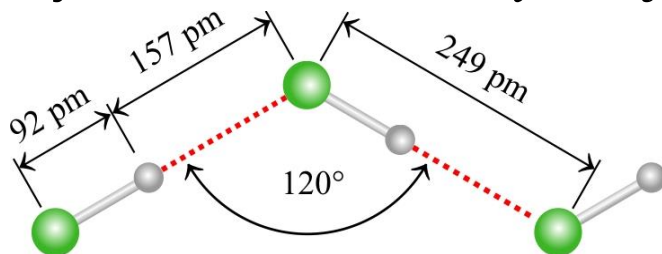
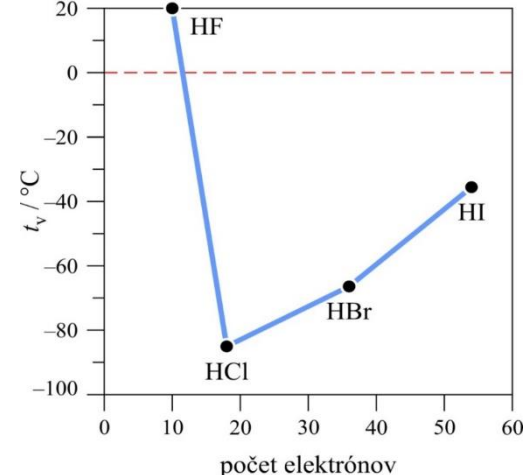


➤ Na prípravu HBr a HI sa preto používa H_3PO_4 , ktorá nemá oxidačné vlastnosti:



Halogenovodíky

- HX sú za normálnych podmienok bezfarebné, ostro páchnuce plyny, ktoré sa dajú ľahko skvapalniť
- Vysoká teplota varu HF je dôsledkom veľmi silných vodíkových väzieb medzi molekulami
- Molekuly HF v tuhom stave vytvárajú „cik-cak“ usporiadanie



- HF(l) je **veľmi silná kyselina**. Pôsobí ako veľmi **dobré rozpúšťadlo** mnohých solí.
- HX(g) sú dobre rozpustné vo vode, HX(aq) sa označujú ako kyseliny.
- HCl(aq), HBr(aq) a HI(aq) sú silné kyseliny, HF(aq) je slabá.
- Sila HX(aq) klesá s rastúcou iónovosťou (energiou) väzby H–X:



Vlastnosť	H–F	H–Cl	H–Br	H–I
Energia väzby, kJ mol^{-1}	570	431	366	298
Iónovosť väzby, %	41	18	12	6

8. Oxokyseliny halogénov.

a. Uved'te vzorce oxokyselín halogénov v závislosti od oxidačného stavu atómu halogénu. V čom sa odlišujú oxokyseliny jódu v oxidačnom stave I^{VII}.

b. Vysvetlite silu oxokyselín halogénov.

c. Oxokyseliny halogénov a ich ióny pôsobia ako silné oxidovadlá. Prečo vo Frostovom diagrame chlóru, je kyslá forma kyseliny chlorečnej uvedená ako ClO_3^- , zatiaľ čo kyselina chloritá sa uvádza ako HClO_2 ?

Napíšte nasledujúce reakcie:

- kyselina chlorečná je schopná v kyslom roztoku oxidovať anióny Br^- ,
- kyselina chloritá vo vodnom roztoku disproportionuje.

d. NaClO (používaný ako dezinfekčné činidlo) sa vyrába reakciou Cl_2 s vodným roztokom NaOH . Takto pripravený komerčný NaClO je znečistený chloridom sodným. V prítomnosti katiónov H_3O^+ vzniknutá HClO reaguje s NaCl za vzniku jedovatého Cl_2 . Napíšte reakcie uvedených chemických dejov.

e. Napíšte chemickú reakciu

- nekatalyzovanej tepelnej disproportionácie KClO_3 ,
- tepelného rozkladu KClO_3 v prítomnosti MnO_2 ,
- tepelného rozkladu chloristanu amónneho.

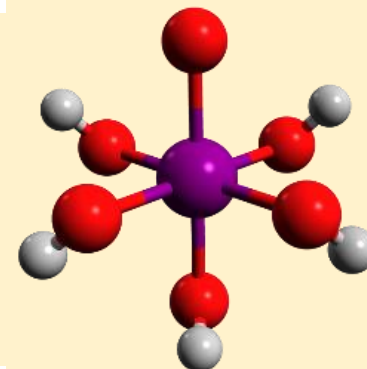
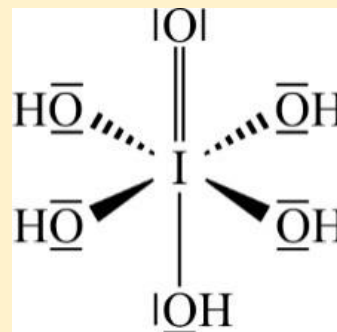
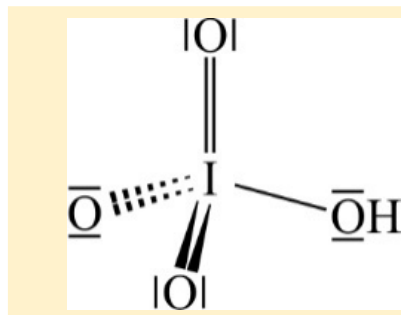
Oxokyseliny halogénov

- HClO_4 , HIO_3 , HIO_4 a H_5IO_6 boli pripravené aj v bezvodom stave. Ostatné sú známe len vo vodnom roztoku alebo vo forme solí. Jediná pripravená oxokyselina fluóru je nestála HFO . Väčší význam z oxokyselín halogénov má len **kyselina chloristá**.

Oxidačný stav	Chlór	Bróm	Jód
I	HClO^a	HBrO^a	HIO^a
III	HClO_2^a	—	—
V	HClO_3^a	HBrO_3^a	HIO_3^c
VII	HClO_4^b	HBrO_4^a	$\text{HIO}_4^c, \text{H}_3\text{IO}_5^c, \text{H}_5\text{IO}_6^c$

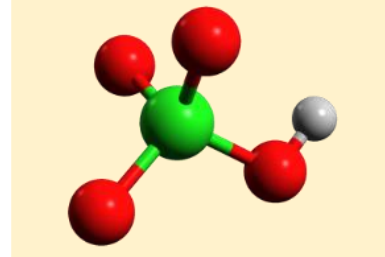
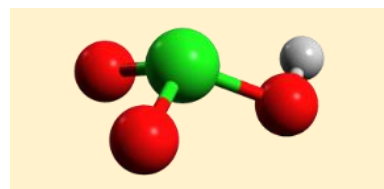
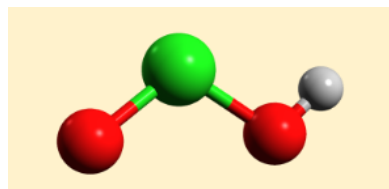
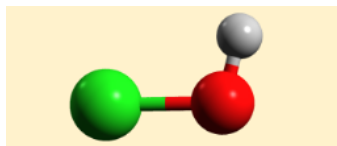
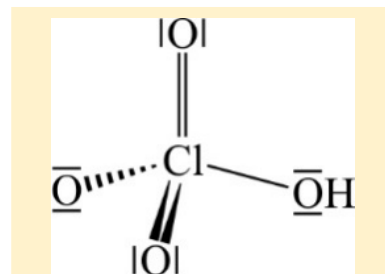
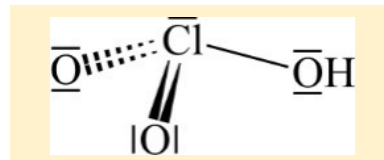
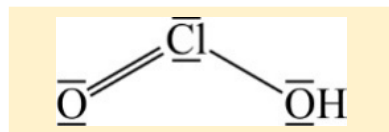
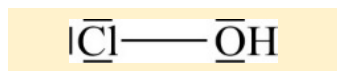
^a stála len vo vodnom roztoku, ^b bezfarebná kvapalina, ^c jestvuje aj v tuhom stave.

- Jód tvorí viac kyselín v oxidačnom čísle VII.
- H_3IO_5 a H_5IO_6 môžeme formálne pokladať za produkty hydratácie HIO_4 ($\text{p}K_a = 1,6$).
- H_5IO_6 ($\text{p}K_a = 3,3$) sa však pripravuje reakciou jej soli $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$ so silnou kyselinou.



Oxokyseliny chlóru

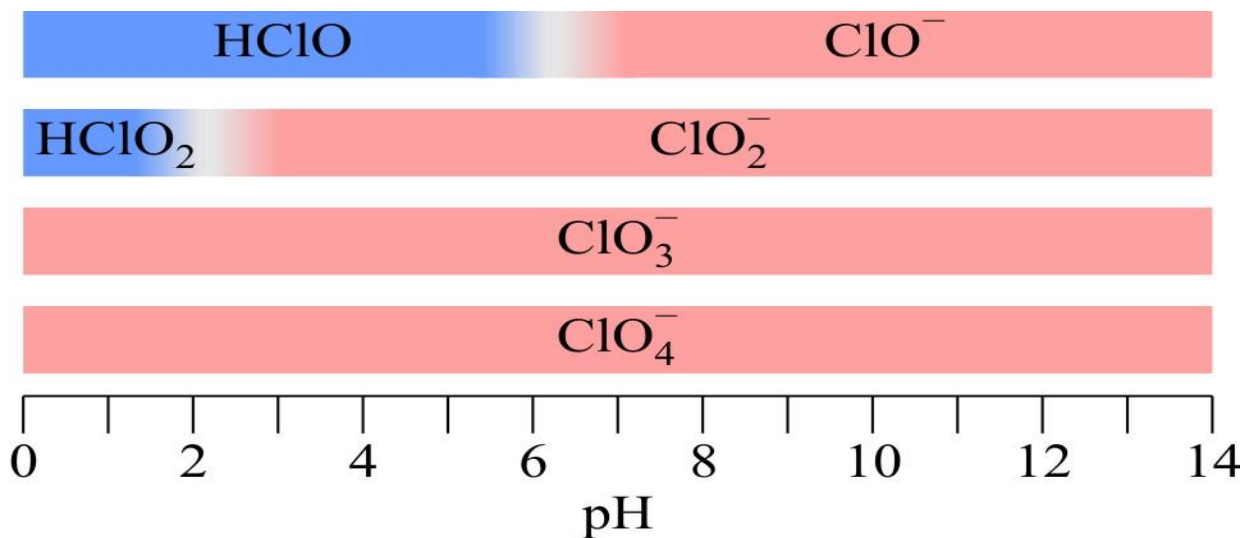
- Tvar molekúl kyselín (ako aj oxoaniónov) vyplýva z tetraedrického elektrónového obklopenia okolo atómu halogénu.
- Krátka väzbová vzdialenosť Cl–O poukazuje na jej násobný charakter vyplývajúci pravdepodobne z π väzby vzniknutej prekrytím obsadených p orbitálov atómu O a prázdnych d orbitálov atómu Cl.



Relatívna sila oxokyselín chlóru

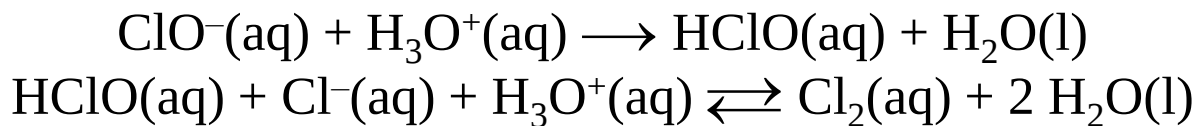
- Sila HXO_n ($n = 1$ až 4) rastie s počtom atómov O:
- HClO je veľmi slabá kyselina,
- HClO_2 je slabá kyselina,
- HClO_3 je silná kyselina
- HClO_4 je najsilnejšou oxokyselinou zo všetkých oxokyselín.

Kyselina	K_a
HClO	$4,0 \cdot 10^{-8}$
HClO_2	$1,1 \cdot 10^{-2}$
HClO_3	10^3
HClO_4	10^{10}



Oxokyseliny chlóru

- NaClO aj $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ sa používajú na dezinfekciu (napr. v mliekarnách, pivovaroch a pri spracovaní potravín).
- Komerčný roztok NaClO obsahuje aj ióny Cl^- , pochádzajúce z výroby. V prítomnosti H_3O^+ , obsiahnutých v čistiacich prostriedkoch založených na hydrogensírane sodnom, kyselina chlórna reaguje s Cl^- za tvorby plynného chlóru:



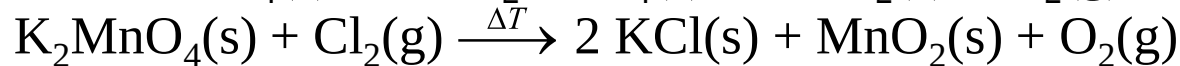
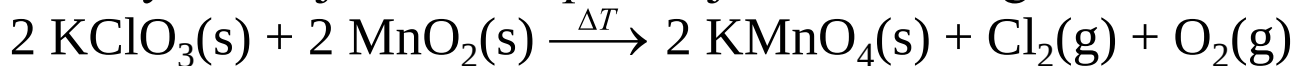
- Ak zahrievame chlorečnan pri teplote o niečo nižšej ako 370°C ,



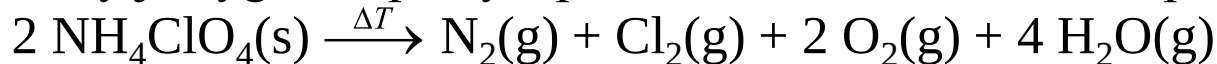
- Ak sa chlorečnan draselný zohrieva nad teplotou 370°C :



- Mechanizmus reakcie katalyzovanej MnO_2 je iný ako pri pomalejšej nekatalyzovanej reakcie. Pri katalyzovanej reakcii sa pozoruje tvorba manganistanu draselného



- chloristan amónny je hygroskopický a pri zahriatí nad 200°C sa explozívne rozkladá:

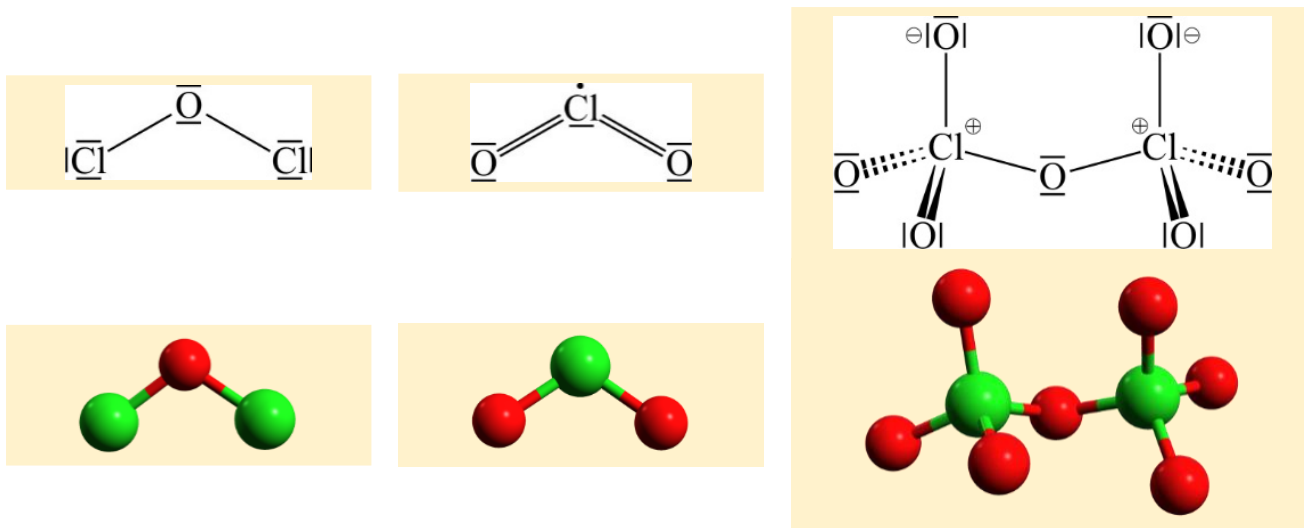


9. Oxidy halogénov.

- a. Napíšte vzorce známych oxidov chlóru v nepárnych a párnych oxidačných stavoch. Uved'te, ktoré oxidy sú paramagnetické.
- b. Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec I_2O_5 , ClO_2 a diméru ClO . Na základe hodnôt formálnych nábojov vyberte pravdepodobnejší vzorec.
- c. Príprava a využitie ClO_2
- d. Vysvetlite úlohu ClO ako kľúčovej stratosférickej molekuly zodpovednej za vznik „ozónovej diery“.

Oxidy halogénov

- V nepárnych oxidačných stavoch poznáme – X_2O , X_2O_3 , Br_2O_5 a Cl_2O_7 a v párnych – ClO , XO_2 a Cl_2O_6 . Všetky sú termodynamicky nestabilné. V dôsledku toho, ako aj nízkej aktivačnej energie rozkladu majú tendenciu explodovať.

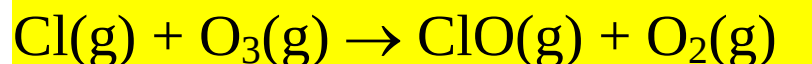
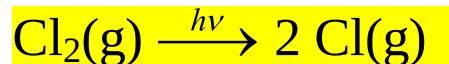


- Jód je jediný halogén, ktorý tvorí termodynamicky stabilný oxid I_2O_5

$$2 I_2(s) + 5 O_2(g) \rightarrow 2 I_2O_5(s) \quad \Delta_f H^\circ(I_2O_5) = -158,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$
- I_2O_5 má oxid. účinky: $I_2O_5(s) + 5 CO(g) \rightarrow I_2(s) + 5 CO_2(g)$
- Vysoko toxický OF_2 : $2 F_2(g) + 2 OH^-(aq) \rightarrow OF_2(g) + 2 F^-(aq) + H_2O(l)$
- Fluorid dikyslíka(2+) O_2F_2 (FOOF) je možné pripraviť fotolýzou zmesi $F_2(l) + O_2(l)$
- Používa na získavanie Pu: $Pu(s) + 3 O_2F_2(g) \rightarrow PuF_6(g) + 3 O_2(g)$ **53**

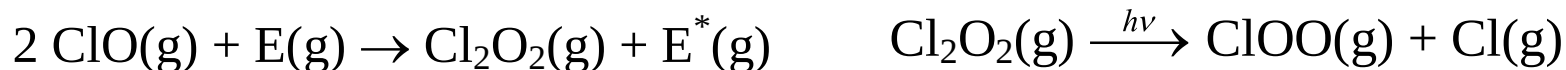
Oxid chlórnatý ClO

- ClO je kľúčová atmosférická (stratosferická) molekula zodpovedná za vznik „ozónovej diery“ a za pokles koncentrácie O₃.
- ClO vzniká z molekúl Cl₂, vzniknutých rozpadom freónov – chlorovaných a fluorovaných derivátov uhl'ovodíkov (skr. CFC z angl. *chloro-fluoro-carbons*)

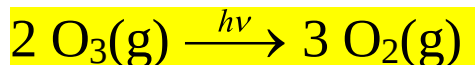


- ClO sa zúčastňuje reakčného cyklu, v ktorom sa regenerujú atómy chlóru (katalyzujú rozklad ozónu):

1. krokom v tomto procese je reakcia dvoch radikálov ClO za tvorby ClOOCl. Avšak k tvorbe diméru nedochádza, ak nedôjde k zrážke dvoch radikálov ClO súčasne s tret'ou časticou E. Častica E má za úlohu odoberať prebytok energie. Molekulou E môže byť akákoľvek molekula, obyčajne N₂ a O₂.

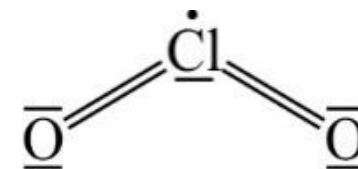


Sčítaním posledných štyroch rovníc dostaneme sumárnu rovnicu, vyjadrujúcu deštrukciu ozónovej vrstvy:

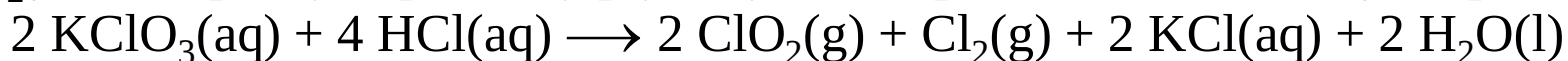


Oxid chloričitý ClO_2

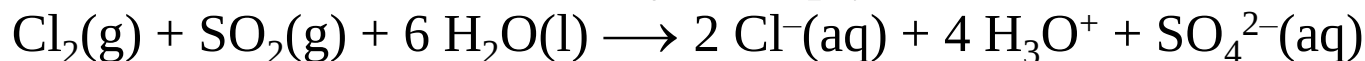
- ClO_2 je žltý plyn, ktorý kondenzuje na tmavočervenú kvapalinu pri 11 °C. ClO_2 je paramagnetická radikálová častica.



- ClO_2 je nebezpečný explozívny plyn, vyrába sa priamo na miestach jeho použitia:



pričom prebieha odstraňovania vznikajúceho plynného chlóru:



- Ak použijeme ClO_2 na bielenie múky tento je 30-krát účinnejší ako Cl_2 . Veľké množstvá ClO_2 sa používajú aj ako zriedené vodné roztoky na bielenie celulózy pri výrobe bieleho papiera. Pri bielení pôsobením ClO_2 nevznikajú nebezpečné chlórované odpadové látky ani sa nemení štruktúra celulózy, takže sa zachováva mechanická pevnosť papiera, ako pri použití Cl_2
- ClO_2 sa používa na úpravu vody pre domácnosti, pretože v tomto prípade nevznikajú chlórované uhl'ovodíkové nečistoty = enviromentálna výhoda